

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/12

H05B 33/00 H01J 1/62

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00801776. X

[43] 公开日 2001 年 11 月 7 日

[11] 公开号 CN 1321405A

[22] 申请日 2000.6.28 [21] 申请号 00801776. X

[30] 优先权

[32] 1999.8.23 [33] US [31] 09/379,066

[86] 国际申请 PCT/US00/17889 2000.6.28

[87] 国际公布 WO01/15496 英 2001.3.1

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.23

[71] 申请人 德雷尔公司

地址 美国亚利桑那

[72] 发明人 R·L·布什

P·K·希萨克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

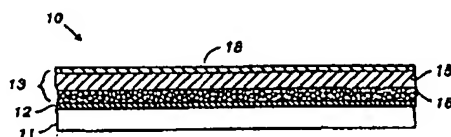
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 由低分子量 PVDF/HFP 树脂制成的场致
发光(EL)板

[57] 摘要

EL 板(11)是由基本上非交联形式的 PVDF/HFP 共聚物树脂粘合剂、DMAC 溶剂和/或其它更高沸点溶剂/惰性溶剂/增量剂制成的。该树脂粘合剂的特征在于,用工业标准测试(ASTM D 3835)的熔融粘度为 1.0-8.5 千泊。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1 一种 EL 板包括:

一前电极;

一覆盖在所述前电极上的荧光层;

一覆盖在所述荧光层上的介电层;

一覆盖在所述介电层上的导电层;

其中至少一层包括低分子量 PVDF/HFP 树脂。

2 根据权利要求 1 的 EL 板, 其中所述树脂的特征在于, DSC 熔融温度为 103 - 115℃。

3 根据权利要求 1 的 EL 板, 其中所述树脂的特征在于熔融粘度为 1-8.5 千泊。

4 根据权利要求 1 的 EL 板, 其中所述树脂的特征在于 DSC 熔融温度为 105 - 109℃。

5 根据权利要求 1 的 EL 板, 其中所述树脂的特征在于熔融粘度为 2.5-4.5 千泊。

6 根据权利要求 1 的 EL 板, 其中所述导电层包括低分子量 PVDF/HFP 树脂。

7 根据权利要求 6 的 EL 板, 其中所述导电层包括分散在其中的银颗粒。

8 根据权利要求 6 的 EL 板, 其中所述导电层包括分散在其中的碳黑颗粒。

9 根据权利要求 8 的 EL 板, 其中还包括一汇流条, 该汇流条含有银颗粒并覆盖在所述导电层上。

10 根据权利要求 9 的 EL 板, 其中所述汇流条围绕在至少所述板的一个发光区域。

11 根据权利要求 9 的 EL 板, 其中所述汇流条至少覆盖一部分发光区域。

12 根据权利要求 6 的 EL 板, 其中所述介电层和所述荧光层的至

少一层含有低分子量 PVDF/HFP 树脂。

13 一种 EL 板包括：

一前电极；

一覆盖在所述前电极上的荧光层；

一覆盖在所述荧光层上的介电层；

一覆盖在所述介电层上的导电层；

其中至少一层包括低分子量树脂，该树脂的特征在于 DSC 熔融温度为 103-115℃，熔融粘度为 1-8.5 千泊。

14 根据权利要求 13 的 EL 板，其中所述树脂的特征在于 DSC 熔融温度为 105-109℃，熔融粘度为 2.5-4.5 千泊。

15 根据权利要求 13 的 EL 板，其中所述导电层包括分散在其中的银颗粒。

16 根据权利要求 15 的 EL 板，其中所述导电层包括 PVDF/HFP 共聚物。

17 一种制造 EL 灯用油墨的方法，所述方法包括如下步骤：

提供一种选自 DMAC、DMF、THF、DMSO、NMP、丙酮及其混合物的溶剂；

在溶剂中溶解一种基本上由低分子量 PVDF/HFP 共聚物树脂组成的粘合剂，得到一 5-55%重量的粘合剂溶液；和

向该溶液中加入一种填料，该填料选自掺杂有产生场致发光的 ZnS 颗粒、BaTiO₃ 颗粒、TiO₂ 颗粒、SrTiO₃ 颗粒、CaTiO₃ 颗粒、碳黑颗粒和银颗粒，形成一浆液。

18 根据权利要求 17 的方法还包括向油墨中加入 0-5% 重量的流动控制剂的步骤。

19 根据权利要求 17 的方法还包括向油墨中加入 0-50% 重量的丙烯酸树脂的步骤。

由低分子量 PVDF/HFP 树脂
制成的场致发光 (EL) 板

本发明涉及电场致发光 (EL) 灯, 尤其是由 PVDF/HFP 树脂制成的电场致发光板。在此, 电场致发光“板”是包括一个或更多个发光区域的单个底材, 每一个发光区域为一盏电场致发光“灯”。

一盏电场致发光灯基本上是一个两导电电极之间具有介电层的电容器, 两电极之一是透明的。或者介电层包括荧光粉, 或者介电层和一个电极之间有一个单独的荧光粉层。在强电场下, 荧光粉使用非常小的电流可以发光。

现代(1990年以后)的电场致发光灯通常包括厚度大约为 7.0mils (0.178mm) 的聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯, PET)或聚碳酸酯的透明底材。一个透明的氧化铟锡(ITO)前电极是通过真空沉积到该底材上, 其厚度 1000Å 左右。一个荧光层是被丝网印刷到该前电极上, 并且介电层是由丝网印刷到该荧光层上。后电极由丝网印刷到该介电层上。可以以丝网印刷层或具有粘合剂涂层的带的形式添加一个后绝缘层。

用于丝网印刷的油墨包括粘合剂、溶剂和填料, 在此填料决定了印刷层的性质。常用的溶剂是二甲基乙酰胺(DMAC)。粘合剂通常是氟聚合物例如聚偏 1,1-二氟乙烯/六氟丙烯(PVDF/HFP)、聚酯、乙烯基树脂或环氧树脂。荧光层通常以浆液(油墨)的形式由丝网印刷, 该浆液含有溶剂、粘合剂和例如 Budd 的美国专利 U.S. 5,418,062 中描述的掺杂的硫化锌荧光颗粒。介电层通常以浆液(油墨)的形式由丝网印刷, 该浆液含有溶剂、粘合剂和钛酸钡(BaTiO_3)颗粒。

后电极(不透明)通常以浆液(油墨)的形式丝网印刷, 该浆液含有溶剂、粘合剂和导电颗粒, 例如银、碳黑或石墨, 或是它们的

混合物。当每一层的溶剂和粘合剂化学上相同或相似时，在毗邻层之间有化学相容性和好的粘合性。每一层都通过例如丝网印刷或辊涂涂布，然后固化或干燥。

总之，EL 灯的制作本身看起来简单。不幸的是，有几个细节使情况变得复杂。银倾向于从后电极向前电极迁移导致灯的黑斑或短路。因此，对于暴露在高温和湿度的恶劣环境下的高性能 EL 灯，将银应用于位于灯区之外的汇流条而不是后电极。

银基后电极比碳基后电极具有更小的电阻。因此，取消银有限制 EL 板的面积的趋势，这是因为具有碳后电极的大面积灯的整个表面亮度的非均一性。沿着板的周边放置银汇流条可起些作用，但几乎不如沿着板的中间或最长尺寸放置汇流条起的作用。然而，汇流条中的银将沿着使用现有技术灯材料的后电极迁移。

大多数 EL 灯通过丝网印刷间歇制备，而不是例如辊涂连续式制备。对于这两种方法，由于油墨中的少量的树脂（粘合剂），材料层通常以两个或三个连续层形成。如果一层在单个过程中形成，这将显著加快生产，并且减少必要设备的量。

目前，不同用途的灯对不同层有不同的材料要求。例如汽车灯的规格与手表中灯的规格明显不同。汽车灯的力学性能比手表中灯有更严格的要求。对于汽车灯，灯的材料需要有高的软化温度。不幸的是，这样的材料通常有其它性质使得它们不利于作 EL 灯，例如低溶解性。低溶解性意味着该层通过几个过程形成，并且多出的加工步骤增加板的成本。

一个涂 ITO 的底材由于高温收缩而对温度敏感。在许多信号灯板中，该底材被“预收缩”以使用于后续高温（150℃）下进行固化操作的底材稳定。因此，低成膜温度对于避免要求预收缩 ITO 涂敷的底材是高度有利的。许多具有低成膜温度的材料由于其它材料性质对于 EL 灯是不希望的。

另一个问题是对 ITO 存在的底材区域和 ITO 被去除的其它区域的粘合力。这些问题可以通过添加粘合促进剂例如硅氧烷例如 Dow

Corning Z6040 解决。向油墨中添加丙烯酸树脂可以提高粘合力也已为人们所知。聚甲基丙烯酸甲酯聚合物 (PMMA) 和聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA) 共聚物与含 PVDF 的树脂相容。应用或包括粘合促进剂和添加的材料的额外处理步骤会增加板的成本。

可以比现在材料更好地解决上述问题中的任一个的材料将是本领域最受欢迎的。已经发现一种特殊类型的 PVDF/HFP 共聚物可解决上述所有问题。

基于上述, 因此本发明的一个目的是提供一种 EL 板的单一构造, 可以适应不同的市场, 例如汽车、通讯和钟表业。

本发明的另一个目的是提供一种用于制备 EL 板的油墨, 其中一个完整层在单一过程中形成。

本发明又一个目的是提供一种具有后电极并且显示优良环境性能的 EL 灯, 其中后电极含有为了改善导电性的银。

本发明的另一个目的是提供一种用于制备 EL 板的油墨, 其中该油墨并不要求对底层的预处理或向油墨中添加粘合促进剂。

本发明还有一个目的是提供一种用于 EL 板的油墨, 其中该油墨不要求 ITO 涂层底材的预收缩同时保持优良的高温环境性质。

本发明又一个目的是提供一种改善了 EL 灯, 其中灯的至少一层包括低分子量 PVDF/HFP 共聚物树脂粘合剂。

发明概述

本发明达到了上述目的, 其中 EL 板是用基本上是非交联形式的 PVDF/HFP 共聚物树脂粘合剂、DMAC 溶剂和/或其它更高沸点溶剂/惰性溶剂/增充剂制得的。该树脂粘合剂特征在于使用工业标准测试 (ASTM D3835) 测得的熔融粘度为 1.0-8.5 千泊。该粘度比现有技术中作为其它应用的 PVDF/HFP 共聚物树脂的粘度低。

附图的简要说明

通过结合附图并参考下面的详细描述, 可以对本发明有一个更完整的理解, 其中:

图 1 是根据本发明构造的 EL 灯的截面图。

图 2 是根据现有技术构造并且经历 24 小时或更短时间恶劣环境测试的 EL 灯的平面图。

图 3 是根据本发明构造并且经历恶劣环境测试的 EL 灯的平面图。

图 4 是在 EL 灯中用作粘合剂的树脂的粘度对熔融温度的曲线图。

发明的详细描述

图 1 是根据本发明构造的 EL 灯的截面图。几层并没有成比例显示。灯 10 包括聚酯或聚碳酸酯材料的透明底材 11。透明电极 12 覆盖底材 11，并且包括氧化铟锡。荧光层 16 覆盖电极 12 并且介电层 15 覆盖荧光层。荧光层和介电层可以结合为单一层，正如附图标记 13 所示。覆盖介电层 15 的是在树脂粘合剂中含有导电颗粒例如银或碳黑的后电极 18。

一层可以这样制备：在溶剂中溶解共聚物，混入适当的填料，通过任何适当的方法例如丝网印刷或辊涂涂布得到的油墨，并且加热该溶液以使之在涂布下一层前至少部分固化（干燥）。可以向油墨中加入所选择的涂布的方法要求的改变溶剂沸点的组分和改善油墨流动的组分。

在本发明的一个实施方案中，溶剂包括大约 80% 重量的 DMAC 和为了提高沸点而加入的不少于 20% 重量的乙二醇单丁基醚乙酸酯。为了改善流动性，加入 0.5-1% 重量的丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己基酯的共聚物。流动改性剂通过控制油墨的流变性质有助于涂布过程和减少所得层的针孔。越少的针孔意味着由于过电压引起的灯中的击穿越少。

荧光层包括按照 0.5:1 到 4.5:1（优选 1.3:1）重量比混合的荧光材料颗粒。一个绝缘的反光层包括以 0.2:1 - 5:1 重量比优选 1.8:1 重量比分布在混合物中的钛酸钡。该混合物包括 5-55% 优选 35% 重量的来自于美国 Ausimont 品名为 "Hylar® SN" 的 PVDF/HFP 树脂。市售 PVDF/HFP 共聚物树脂用于制备建筑涂料、电缆包皮和用于超纯化学品的管材，例如 Ausimont 的 Hylar® 树脂、ELF/Atochem 的 Kynar® 树脂和 Solvay 的 Solef® 树脂。正如下面更充分的解释，

已经发现适合于制备本发明的 EL 灯的树脂形式是低粘度的，即比市售树脂分子量更低。

最后所得沉积膜中场致发光荧光粉的填充量（以干态为标准计）与氟聚合物粘合剂的填充量（以干态为标准计）的比为 0.5:1-5:1（优选大约 2.5:1）。最后所得沉积膜中选自下述高介电填充剂 BaTiO_3 , TiO_2 , SrTiO_3 , CaTiO_3 等的介电颗粒填充量（以干态为标准计）与氟聚合物粘合剂的填充量（以干态为标准计）的比为 0.5:1-5:1（优选大约 2:1）。

某些 EL 板的后电极是用分散在包括氟聚合物、乙烯基树脂或聚酯的一种粘合剂中的银颗粒制成。银颗粒与粘合剂的干态重量比为 2:1-5:1（优选大约 3:1）。或按客户对 EL 板中银不同程度迁移的要求将含有碳黑或石墨颗粒的油墨用于制作后电极。

根据本发明使用 Hylar® SN 氟代聚合物作为粘合剂构造的 EL 板对于银基后电极或汇流条具有意想不到的印象深刻的结果。使用标准氟聚合物粘合剂和银后电极制成的 EL 灯通常在 24 小时环境暴露之前，特别是在 85℃ 和 95% 相对湿度大气中连续操作时具有黑斑现象。这种灯除了黑斑边缘通常没有明确限定之外与附图 2 中的灯 20 相似。

银迁移最终导致前电极和后电极之间在大约 48 小时至 72 小时环境暴露中短路。用 Hylar® SN 氟聚合物制成的 EL 板至少 300 小时才有最小量的黑斑。图 3 示出了根据本发明构造的灯在 300 小时测试后的外观。这些灯不会与以前使用银后电极的 EL 板一样发生短路。随着环境暴露的继续，就会发生缓慢的降解，直到持续 1200 小时灯发生短路为止。该结果是意想不到的、新的、并是受欢迎的。

下述数据中，亮度必须理解为灯上发现的一块清晰区域并且进行读数。如图 3 所示，用圆圈 21 表示的这样一块区域在根据本发明构造的灯 25 中易于看到。灯 20（图 2）中这样的区域不太容易发现。即使这样，事实仍然是，根据现有技术构造的灯短路并熄灭，而根据本发明构造的灯却不会发生这些现象。

实施例 1

除了树脂粘合剂之外所有的灯具有相同的构造。A 组中的灯是用 Hylar® SN 粘合剂制成的，B 组中的灯是用 ELF/Atochem Kynar® ADS/9301 树脂制成的。这些灯同样启动，连续地为 80V，400Hz，85℃/95% 相对湿度，结果如下。每一组中的第二栏是初始亮度的百分比。

A 组		B 组	
时间 (小时)	初始 %	时间 (小时)	初始 %
0.00	100	0.00	100
25.58	62	24.00	55
48.62	46	49.00	33
71.97	36	72.00	25
96.55	30	93.00	19
145.45	22	169.00	11
199.12	17		短路
263.03	14		

测试结束时，A 组中的灯具有轻微黑斑的信号 (<5-10%)，黑斑的大小非常小 (直径<0.25mm)，没有灯发生短路。相反，B 组中的灯具有巨大的黑斑，72 小时后几乎覆盖了 100% 的面积。此时，黑斑直径为 1-2mm，而有些非常大 (5mm)。灯发生短路在大约 150 小时。

实施例 2

另一个测试在稍微低的温度 (65℃)，结果如下。除了温度之外，所有条件与实施例 1 的相同。

A 组		B 组	
时间 (小时)	初始 %	时间 (小时)	初始 %
0.00	100	0.00	100
24.70	77	27.00	69
47.50	67	52.00	55
70.88	61	76.00	46
95.65	56	97.00	39
143.37	47	147.00	29
191.52	41	173.00	25
239.40	37	216.00	21
310.18	32		短路
360.32	28		
430.37	26		
503.72	23		
597.80	20		
718.20	17		
838.75	15		
985.55	13		
1176.35	11		
1344.03	9		
1512.53	8		

测试结束时, A 组中的灯具有小斑块的轻微黑斑 (<10%), 而没有灯发生短路。还发现, 发光(lit)区域褪色, 浅灰色而不是近于纯白色。B 组中的常规灯在第二次读数和第三次读数之间开始有黑斑, 并且灯在 200+ 小时后发生短路。其黑斑变大并且在 173 小时接近 100%。发光区域由棕色变灰色。对该灯来说, 这是一个艰难的测试, 而根据本发明制成的灯与根据现有技术制成的灯相比, 表现的非常好。

Hylar® SN 比其它市售 PVDF/HFP 共聚物在 DMAC 溶剂中能够以更高的百分含量溶解，而相同重量百分含量聚合物相具有更低的溶液粘度。这大大地提高了丝网印刷或辊涂中物质的流动并且能够在一次通过中制成一层。用 Hylar® SN 树脂制成的油墨具有与 Kynar® ADS/9301 树脂相类似的流动性能，而具有与更高熔融温度的树脂相类似的高温/高湿度性能。

高溶解度通常与低结晶度和低熔点有关。然而，Hylar® SN 比 Kynar® ADS/9301 树脂具有更高的熔点，还具有更低百分含量的结晶度，大约 12%，这能够使好的耐热性能和好的溶解性能得到不寻常的结合。Hylar® SN 比 Kynar® ADS/9301 树脂具有稍微低的溶解性和相似的结晶度。

该涂层被加热到中等温度例如大约 120 - 125℃ 下固化。加热固化得到厚度降低的均匀膜，更重要的是，与 ITO 底材具有更好的粘合力。不使用硅氧烷前提下与 ITO/PET 底材之间适当的粘合力能够以更低的价钱制造出相同量的油墨。固化温度比现有技术中使用的高性能树脂例如 Kynar® SL/7201 树脂的低。更低的固化温度使可辨别出的收缩减少，实现更严密的尺寸控制和更少的卷曲。

图 4 是熔融粘度（千泊，kP）对熔融温度（℃：差示扫描量热法（DSC））曲线图。Hylar® SN 的熔融粘度为 1 - 15 千泊（D3835）。用于其它用途的市售 PVDF/HFP 共聚物比适用于制造 EL 灯的 Hylar® SN 具有更高的熔融粘度。具体地说，如矩形 31 所示，粘度 1.0 - 8.5 千泊和熔融温度为 103 - 115℃ 的树脂适合作 EL 灯。优选的范围为 2.5 - 4.5 千泊和 105 - 109℃，如矩形 32 所示。

图 4 中，圆点表示市售树脂。例如，左下角圆点 35 表示 Kynar® ADS/9301 树脂，它适用于作手表和寻呼机的 EL 灯。该树脂也被认为适用于制造汽车用 EL 板。圆点 36 表示 Kynar® SL/7201 树脂，它被用于汽车应用中。三角形点表示 Hylar® SN 树脂，不是所有的该种树脂都是市售的。如上所述，市售的具有更高分子量、更高粘度的 PVDF/HFP 共聚物树脂适用于其它用途。

更低熔融温度例如低于 100℃ 的 PVDF/HFP 树脂变得更软、更粘稠，最终变成弹性。更高温度下例如高于 130 - 135℃，树脂要求在涂布和固化之前使 PET 底材预收缩。尽管理论上 EL 灯可以由图 4 中表示的任何树脂制成，但是有些灯必须严格地手工制作或仔细地大量树脂中选取：即不是所有的树脂都可以从市场中买到。大虚线矩形中的树脂是市售可得的，小虚线矩形中的树脂是优选的，特别是因为该树脂适用于制作所有灯型。

若干优点例如长储存期来自于，Hylar® SN 树脂油墨配方没有经过有意地交联。这并不意味着不能向例如板的介电层或荧光层中加入硬化剂。正如本领域所知，可加入丙烯酸树脂以硬化树脂层，并且 Hylar® SN 树脂与例如 PMMA 和 PEMA 树脂是相容的。

如本领域所知，给定电压下的亮度依赖于粘合剂材料的介电常数。Hylar® SN 的介电常数可以与现有技术中用于 EL 灯的氟树脂相媲美，而好于多种共聚氟树脂。

下面是 EL 板中每一层的优选实施方案。尽管所有的三层都使用 Hylar® SN 树脂，但是这并非必须的。该层应当认为是独立的实施方案。

荧光油墨和荧光层

混合 17.6g Hylar® SN 氟树脂、2gAcryloid® B44 丙烯酸树脂、0.4gModaflow®流动改性剂和 41g 二甲基乙酰胺溶剂。混合直到树脂完全溶解。剧烈的初始机械搅拌下加入 39g 硫化锌荧光粉，并在密封的罐或辊筒中连续搅拌几小时。

将该油墨丝网印刷在聚对苯二甲酸乙二醇酯底材上的透明 ITO 导电层上并干燥得到一荧光层，以重量计的大体组成为：66% 的荧光材料，30% 的氟树脂，3% 的丙烯酸树脂，0.7% 的 Modaflow。

介电/反射油墨和层

混合 35.3gTi-Pure® R-700 二氧化钛粉，0.18gDisperbyk® 111 表面活性剂和 42.7g 二甲基乙酰胺并伴随有剧烈的机械搅拌直到二氧化钛粉很好的分散。加入 0.44gModaflow®流动改性剂和 21.4g

Hylar® SN 氟树脂。通过密封罐中连续滚动来搅拌所得混合物直到树脂完全溶解并得到光滑的油墨。

在下面的荧光层上丝网印刷该油墨并干燥得到一均匀的介电/反射层，以重量计的大体组成为：62%的二氧化钛粉、37%的氟树脂，0.77%的 Modaflow，0.3%的 Disperbyk 111。

银导电油墨和层

混合 13gHylar® SN 氟树脂、1.8g Acryloid® B44 丙烯酸树脂、0.28g Modaflow®流动改性剂和 27g 二甲基乙酰胺溶剂。混合直到树脂完全溶解。加入 58g Silver Flake # 7 (Degussa-Hüls 公司)。在平板振动器上在密封容器中振动混合直到得到光滑的均匀分散体。

将该油墨丝网印刷在下面的介电层上得到一均匀导电层，以重量计的大体干态组成为：80%银、17%氟树脂、2.6%丙烯酸树脂、0.4%Modaflow。

这样，本发明提供了 EL 板的单一构造，该板适应不同市场，例如汽车、通讯和钟表业。该油墨具有长的储存期，这是由于不需要反应性的硅氧烷，并且由于聚合物不交联所以也没有加入催化剂。在一次通过中就可以形成一层而不需要对现有层进行预处理。我们可以使用银颗粒在最小量迁移的前提下提高导电性。该油墨不需要对 ITO 涂层底材进行预收缩。

本发明经过这样的描述之后，本领域技术人员应当知道，在本发明范围内可以进行多种改变。例如，可以使用其它溶剂代替 DMAC，这些溶剂包括 DMF (二甲基甲酰胺)、THF (四氢呋喃)、DMSO (二甲亚砜)、NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮)、丙酮和它们的混合物。

说明书附图

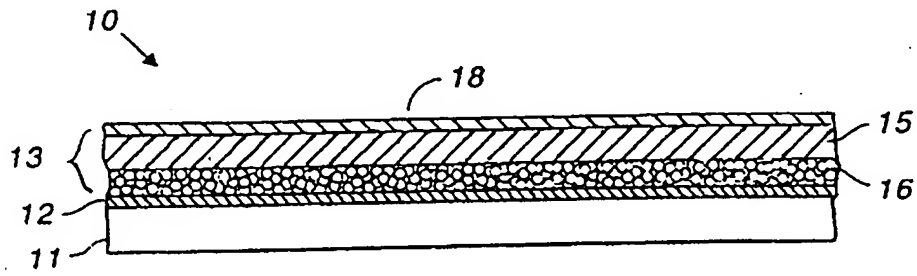


图1

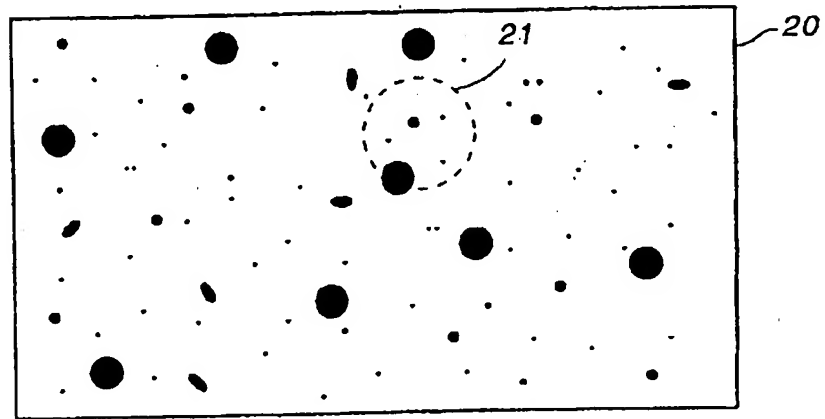


图2

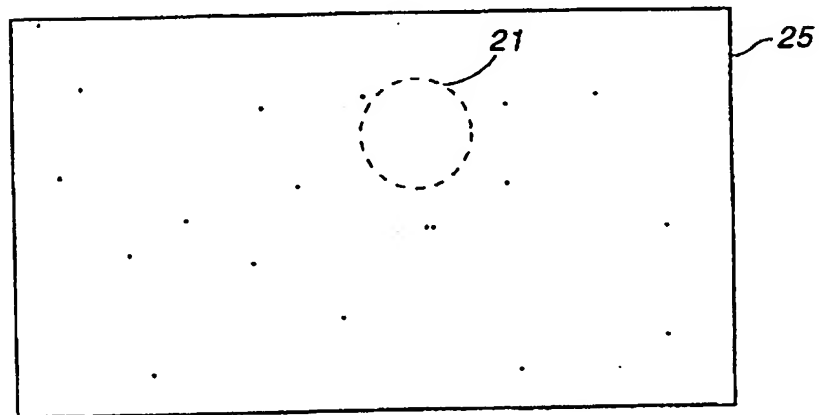


图3

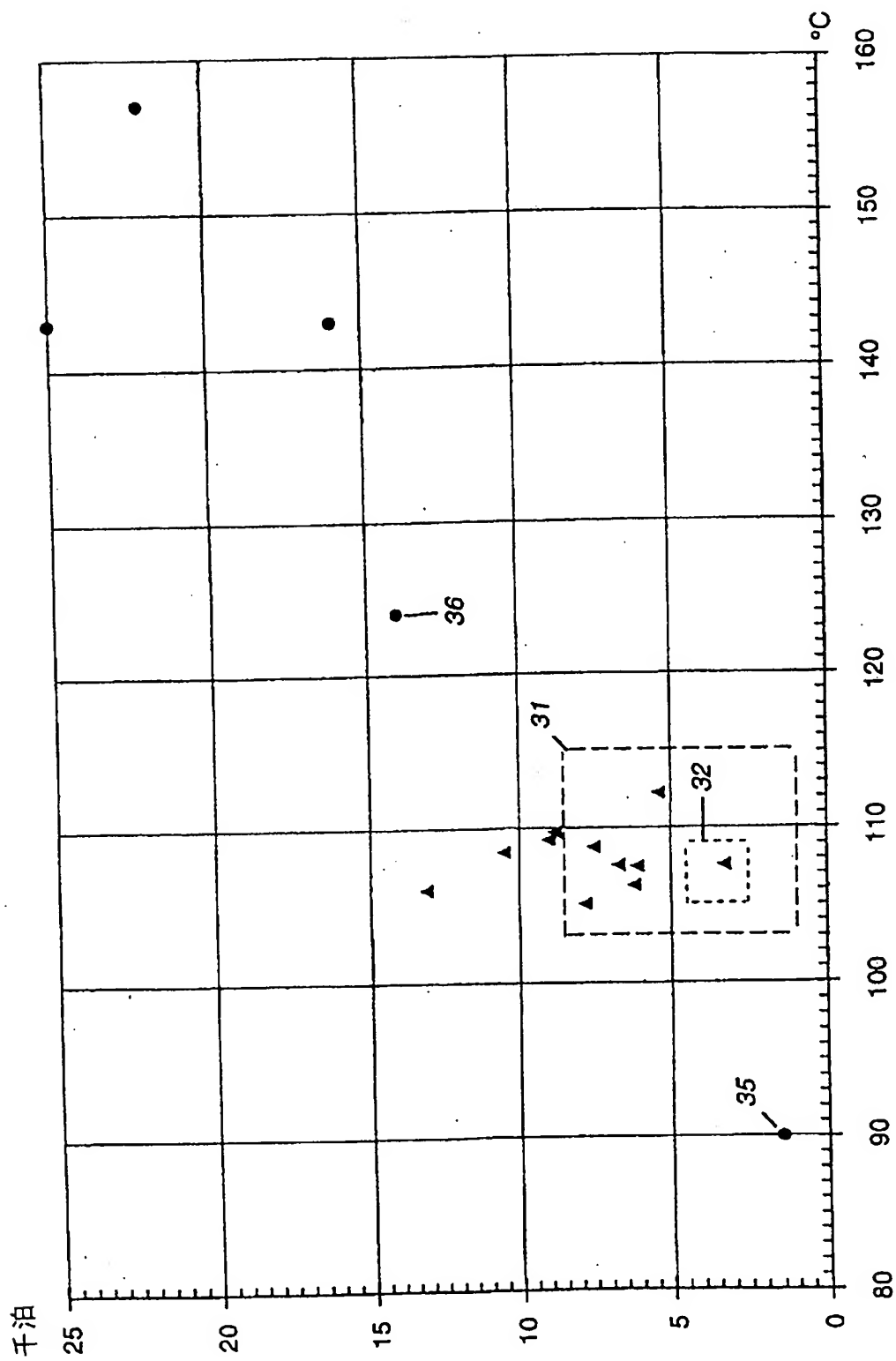


图 4